A Monsieur Elie de Beaumont
hommage respectueux
L. Pasteur


WELLCOME
HISTORICAL
MEDICAL
LIBRARY

NOUVELLES RECHERCHES

SUR

Les relations qui peuvent exister entre la forme cristalline, la composition chimique et le phénomène rotatoire moléculaire ;

PAR M. L. PASTEUR.

PREMIÈRE PARTIE.

§ 1. — PRODUCTION FORCÉE DE L'HÉMIÉDRIE NON SUPERPOSABLE DANS LES SUBSTANCES ACTIVES SUR LA LUMIÈRE POLARISÉE, QUI N'OFFRENT PAS HABITUELLEMENT CE CARACTÈRE.

Dans la première partie du travail que j'ai l'honneur de présenter à l'Académie, je reviens encore, mais cette fois à un nouveau point de vue, sur la corrélation de l'hémiédrie et du phénomène rotatoire moléculaire. J'ai fait voir, par mes recherches antérieures, que dans la pluralité des cas les formes cristallines des substances actives sur la lumière polarisée possèdent l'hémiédrie non superposable. Cependant, j'ai rencontré un certain nombre de substances actives qui se présentent toujours avec des formes cristallines homoédriques. La corrélation des deux phénomènes souffre-t-elle donc des exceptions, et l'hémiédrie n'accompagne-t-elle pas, d'une manière constante, le phénomène rotatoire (1) ?

(1) En donnant toutefois ici à cette expression d'hémiédrie son acception la plus générale et désignant par là une structure cristalline spéciale que

Afin de résoudre ces questions, il faut d'abord rechercher si l'absence de l'hémiédrie, dans des substances actives, n'est pas un accident provoqué par les conditions de la cristallisation, et si cette propriété n'est pas seulement cachée, quoique toujours possible. Ce ne peut être l'objet d'aucun doute que la structure d'un cristal soit très-souvent ce qu'exige le caractère hémiédrique non superposable, bien qu'aucune disposition physique extérieure n'accuse cette constitution moléculaire interne. Ainsi les formes cristallines des tartrates droits et gauches ne diffèrent que par la position des facettes hémiédriques. Or, il est certains tartrates qui, dans les circonstances ordinaires, ne portent jamais de pareilles facettes. Dans ce cas, il y a *identité parfaite et absolue* entre les formes cristallines des deux tartrates droit et gauche. N'est-il pas incontestable néanmoins que l'hémiédrie, quoique absente, est possible et que la structure physique des deux espèces de cristaux est complétement différente?

D'ailleurs, on doit regarder l'ensemble des faces hémiédriques d'un cristal comme l'une des nombreuses formes secondaires que peut toujours revêtir une substance quelle qu'elle soit; et l'on sait très-bien que c'est par suite des circonstances de la cristallisation que le corps affecte de préférence telle ou telle forme dérivée parmi celles qu'il est susceptible de prendre. Cette manière de considérer les formes hémiédriques est d'accord avec l'ensemble des notions que l'on peut déduire de l'étude des espèces minérales connues qui nous présentent de pareilles formes. Une espèce minérale qui a manifestement et toujours une struc-

---

l'on peut se représenter plus ou moins exactement en partant du caractère géométrique qui ordinairement nous sert à en reconnaître l'existence. Je préviens cependant que, pour abréger le discours et me conformer à l'usage, j'emploierai souvent dans ce Mémoire le mot *hémiédrie,* comme je l'ai fait dans mes recherches antérieures, pour exprimer seulement la manifestation géométrique de la structure cristalline hémiédrique.

ture cristalline hémiédrique, est bien loin de l'accuser constamment par la symétrie de ses modifications. Il faut qu'elle se soit constituée sous l'influence de circonstances particulières pour qu'elle porte les faces hémiédriques proprement dites, tout comme il faut des conditions spéciales pour qu'une substance qui appartient au système cubique se présente sous la forme d'un cube ou d'un octaèdre, ou de toute autre forme secondaire dérivée du cube.

J'ai donc pensé que, dans les cas où la structure cristalline propre aux substances actives sur la lumière polarisée ne serait pas visiblement et géométriquement accusée, il suffirait de modifier les conditions de sa cristallisation pour faire apparaître forcément, et d'une manière constante, les facettes hémiédriques. J'ai, en effet, réussi dans tous les cas que j'ai soumis à l'expérience. Aussi bien ai-je dû me borner, dans ces essais, à des substances qui, par leur facile cristallisation, la beauté de leurs formes et leur prix peu élevé, se prêtaient commodément à ce genre d'expériences; persuadé d'ailleurs qu'il suffirait d'établir le fait dans quelques cas pris au hasard pour qu'il fût permis de le regarder comme général.

Bimalate de chaux (fig. 1 et 2, Pl. II).

Le bimalate de chaux est un très-beau sel, beaucoup plus soluble à chaud qu'à froid, qui cristallise facilement en cristaux volumineux. Lorsqu'il se forme dans l'eau pure, il n'est jamais hémiédrique. Mais si on le fait cristalliser dans l'acide nitrique, les facettes hémiédriques se montrent sur tous les cristaux, ainsi que le représentent les *fig.* 1 et 2.

La forme du bimalate de chaux dérive d'un prisme droit à base rhombe. Les cristaux déposés dans l'acide nitrique faible ont la forme *fig.* 2. Les faces *h* sont les faces hémiédriques, au nombre de quatre. Elles conduisent, par leur prolongement, à un tétraèdre irrégulier. En général, le prisme est allongé dans le sens qu'indique la *fig.* 2; les faces

P, L, R sont beaucoup plus longues que larges, et les faces *h* sont peu développées. Mais pour une certaine concentration de l'acide, les cristaux, par suite du développement des faces hémiédriques, prennent un tout autre aspect et sont représentées *fig.* 1. On voit que les faces P, L, R sont devenues très-étroites, bien plus hautes que larges, et même elles disparaissent quelquefois complétement. Le tétraèdre $\{h\}$ devient alors la forme dominante du cristal.

Voici les angles mesurés et calculés et la notation des faces, en prenant pour forme primitive la forme hémiédrique :

	Angles mesurés.		*Angles calculés.*
	$h : R = 140°.56'$		»
	$h : M = 135.26$		»
	$P : N = 136.33$		
Par diff.	$N : N = 93.\ 6$		$N : N' = 93°.\ 2'$
	M : M par der. = 124 à ½ près.		$M : M = 124.24$
	$N : M = 161.33$		$N : M = 161.27$
	$P : L = 133.30$		$P : L = 133.26$
Par diff.	$L : L' = 93.26$	Par différ.	$L : L' = 93.\ 8$
	$R : L = 162.\ 0$		$R : L = 161.54$
			$R : R' = 129.20$

Paramètres.

$a = 1$ $\qquad b = 1,89667$ $\qquad c = 0,897902$

Notation des faces.

$h = (111)$
$R = (011)$
$M = (110)$
$P = (010)$
$L = (021)$
$N = (120)$

Considérons l'octaèdre dont le tétraèdre $\{h\}$ est la forme

hémiédrique. Ses angles sont :

$$(111) : (\bar{1}11) = 101^\circ.52'$$
$$(111) : (11\bar{1}) = 90.52$$
$$(111) : (1\bar{1}1) = 141.16$$

Les angles du tétraèdre $\{h\}$, *fig.* 3, sont :

$$(111) : (\bar{1}\bar{1}1) = 89^\circ.\ 8'$$
$$(111) : (\bar{1}1\bar{1}) = 38.44$$
$$(111) : (1\bar{1}\bar{1}) = 78.\ 8\ (*)$$

Bimalate d'ammoniaque.

Le bimalate d'ammoniaque préparé avec l'acide malique ordinaire n'est jamais hémiédrique s'il a cristallisé dans l'eau pure. J'ai étudié pendant bien longtemps cette substance avant de pouvoir y faire apparaître à volonté et d'une manière constante les facettes hémiédriques que déjà j'avais remarquées sur quelques cristaux de bimalate dont l'acide provenait de l'asparagine, mais qui ne se montrait jamais dans le bimalate préparé avec l'acide du sorbier, des pommes, des raisins et du tabac. Je suis enfin parvenu à produire forcément l'hémiédrie dans ce beau sel, plus remarquable encore que le bimalate de chaux, par la facilité avec laquelle il cristallise, la netteté et la limpidité de ses cristaux.

Je sursature l'acide malique ou le bimalate d'ammoniaque ordinaire par l'ammoniaque; puis j'évapore la li-

---

(*) On pourrait demander si la cristallisation du bimalate de chaux inactif dans l'acide nitrique offre quelque particularité. Il y a deux bimalates de chaux inactifs renfermant des quantités d'eau de cristallisation différentes, et qui peuvent se former tous deux soit dans l'eau pure, soit dans l'acide nitrique faible. L'un de ces bimalates a exactement la même composition, la même forme cristalline que le bimalate actif; seulement les faces hémiédriques h n'existent jamais, quel que soit le mode de cristallisation.

queur jusqu'à ce qu'elle prenne une teinte brune par l'effet d'un commencement de décomposition. Pendant cette opération, le sel perd beaucoup d'ammoniaque, redevient sel acide, et il se développe en petite quantité divers produits. La masse fondue, refroidie, est reprise par l'eau et mise à cristalliser. Elle fournit d'abord une cristallisation grenue, mamelonnée, souillée par une eau mère visqueuse colorée. Cette eau mère est enlevée en comprimant les cristaux entre des doubles de papier. La masse cristalline, grenue, presque incolore, que l'on obtient alors, donne facilement une nouvelle cristallisation assez nette de bimalate d'ammoniaque encore impur, mais dont tous les cristaux sont déjà visiblement hémiédriques. Une autre cristallisation les donne purs, très-limpides, et encore tous hémiédriques. Mais, par de nouvelles cristallisations, on rend le bimalate parfaitement homoèdre, ce qui prouve que très-probablement les cristaux ne sont hémiédriques qu'autant que l'eau mère, au sein de laquelle ils prennent naissance, renferme quelque produit étranger. Ce qui prouve encore que le caractère hémiédrique n'est pas dû à quelque modification éprouvée par le sel quand on le chauffe, c'est que, si l'on ajoute du bimalate d'ammoniaque ordinaire non hémiédrique à du bimalate qui a été chauffé, on rend hémiédrique le bimalate ajouté, c'est-à-dire que le poids total de la cristallisation hémiédrique est supérieur au poids de bimalate qui a été chauffé. Cependant, j'ai remarqué que quelquefois une cristallisation hémiédrique qui ne paraît nullement souillée de produits étrangers redonne une nouvelle cristallisation, qui est encore hémiédrique.

Quant à la forme cristalline et aux angles des faces du bimalate hémiédrique, ils sont les mêmes que pour le bimalate ordinaire.

Je crois utile de noter encore ici quelques particularités dignes d'intérêt que présente le bimalate d'ammoniaque hémiédrique obtenu dans les circonstances que je viens de

rapporter. Lorsque le bimalate se forme dans une eau mère presque pure, par exemple à la troisième ou quatrième cristallisation depuis qu'il a été chauffé, il est en cristaux nets, limpides, qui ont la forme *fig.* 1; c'est-à-dire qu'ils ressemblent beaucoup, pour le nombre et la disposition des faces, à ceux du bimalate de chaux. Les angles seuls sont différents (1). Les faces *h* sont les faces hémiédriques, placées comme dans le bimalate de chaux. J'ai pu étudier plusieurs cristaux complets où l'on voyait très-nettement que les faces *h* étaient des faces tétraédriques. D'après la figure, ces cristaux purs offrent donc, outre les faces hémiédriques, les faces des deux biseaux que l'on rencontre en général dans le bimalate d'ammoniaque ordinaire. Mais dans les premières cristallisations, les faces *h* existent seules aux extrémités du cristal. Elles ont fait disparaître, par leur développement, le système des faces L et R. De plus, elles sont toujours très-courbes. Aussi n'est-ce que par une étude attentive du clivage et des angles des pans du prisme, que l'on arrive à se convaincre de l'identité de forme de ce bimalate avec le bimalate ordinaire. Les cristaux ont souvent alors les formes très-simples *fig.* 4, 5 et 6.

J'ai pu reconnaître sur quelques cristaux, que la courbure des faces provenait presque certainement de l'existence de deux faces voisines, faisant entre elles un angle très-obtus. En effet, dans ces cristaux l'arête d'intersection de *h* et de M est visiblement formée de deux lignes courbes se coupant sous un angle très-obtus, comme l'indique la *fig.* 6. J'ai déjà fait remarquer, dans des recherches antérieures, qu'en général la courbure des faces dans les cris-

---

(1) Il faut aussi noter que l'arête d'intersection des faces *h* et L dans le bimalate d'ammoniaque est située dans le plan vertical qui passe par la grande diagonale de la base du prisme MM', tandis que dans la *fig.* 1, qui est, à proprement parler, la représentation du bimalate de chaux, c'est l'arête d'intersection de *h* avec R qui est située dans ce plan.

taux était produite lorsque des faces faisaient entre elles un angle dièdre très-obtus.

La courbure des faces hémiédriques diminue avec le nombre des cristallisations.

Enfin, une particularité curieuse, mais dont on ne voit pas l'explication actuellement, c'est que dans les premières cristallisations, c'est seulement l'arête d'intersection de h avec M en avant qui tombe à droite, comme l'indiquent les figures. L'arête d'intersection de h' sur M' par derrière, est à peu près horizontale sur presque tous les cristaux. Mais dans la troisième ou quatrième cristallisation, bien qu'il y ait encore souvent une légère courbure des faces h, leurs arêtes d'intersection avec les pans sont horizontales de chaque côté du cristal.

Voici les angles et la notation des faces du bimalate d'ammoniaque en prenant pour forme primitive le tétraèdre $\{h\}$:

Angles mesurés.	*Angles calculés.*
P : M = 125°.48'	»
R : R' = 137.35	»
L : L' = 104.36	L : L' = 104°22'
h : M = 142.54	h : M = 142.59

Paramètres.

$a = 1$ $b = 1,38653$ $c = 1,07606$

Notation des faces.

h = (111)
M = (110)
L = (011)
R = (012)
P = (010)

Les trois angles de l'octaèdre correspondant au tétraèdre

$\{h\}$ sont :

$$(111) : (\bar{1}11) = 99^\circ.16'$$
$$(111) : (11\bar{1}) = 105.58$$
$$(111) : (1\bar{1}1) = 124.18$$

Les angles du tétraèdre $\{h\}$ sont :

$$(111) : (\bar{1}\bar{1}1) = 74^\circ.\ 2'$$
$$(111) : (\bar{1}1\bar{1}) = 55.42$$
$$(111) : (1\bar{1}\bar{1}) = 80.44$$

Tartramide.

La tartramide est l'un des plus beaux produits de la chimie organique. Elle est due à l'ingénieuse méthode de préparation des éthers de M. Demondésir.. On l'obtient très-facilement en grande quantité. Je décrirai plus loin sa forme cristalline et celle de la tartramide gauche.

Lorsque la tartramide cristallise dans l'eau pure, elle n'est presque jamais hémiédrique. Il est excessivement rare de trouver dans toute une cristallisation abondante, quelques cristaux portant les facettes tétraédriques *h*, *fig.* 12. Mais on fait apparaître l'hémiédrie sur la presque totalité des cristaux, en ajoutant à la liqueur, au moment où on la met à cristalliser, une petite quantité d'ammoniaque. La même chose a lieu pour la tartramide gauche.

Bitartrate d'ammoniaque.

Je m'occuperai d'abord, avant d'entrer dans aucun détail relatif à l'hémiédrie de ce sel, de l'étude générale de sa forme, qui est fort remarquable à divers titres, et qui montre combien des cristaux, identiques en réalité, peuvent paraître différents dans certains cas. On verra également par cette étude un exemple frappant d'un fait bien connu en minéralogie, et qui consiste en ce qu'une forme limite

prend très-souvent, par suite du nombre et de la disposition de ses modifications, l'aspect d'une forme propre au système voisin.

M. de la Provostaye a déjà décrit la forme du bitartrate d'ammoniaque, et j'ai reproduit, *fig.* 7, le dessin qu'il en a donné. M. de la Provostaye pense que cette forme appartient au système du prisme rectangulaire droit; et en effet, par la symétrie des modifications, il semble qu'il en soit ainsi. Mais, en réalité, la forme dérive d'un prisme oblique. On peut tout de suite s'en assurer en mesurant sur un même cristal les angles $h : P$ et $k : P$, *fig.* 7. Ils diffèrent de plus de 1 degré.

J'ai reconnu l'obliquité du prisme en examinant des cristaux qui avaient pris naissance dans l'acide nitrique faible. Le bitartrate d'ammoniaque présente alors la forme *fig.* 8, et l'on trouve pour les angles de cette forme, si différente de l'autre en apparence :

$$k : P = k_1 : P = 117^\circ.\ 6'$$
$$h : P = h_1 : P = 115.30$$
$$h : h_1 = 102^\circ 30'$$
$$k : k_1 = 103.\ 0$$

La forme du bitartrate dériverait donc alors d'un prisme oblique à base rhombe R, R, P avec les systèmes de modification h et k portant sur les arêtes de la base P. Or, si l'on compare les angles précédents avec ceux que l'on déduit du Mémoire de M. de la Provostaye, on voit que dans les *fig.* 7 et 8, les mêmes lettres désignent les mêmes faces; et je me suis assuré par des mesures directes que dans la forme *fig.* 7, les deux angles $h : P$ et $k : P$ sont différents et égaux aux angles correspondants de la *fig.* 8. Seulement les deux formes ont des aspects très-différents, et les faces M de la *fig.* 7 n'existent pas dans la *fig.* 8, qui elle-même porte les faces R que l'on ne trouve pas *fig.* 7.

On voit, par ce qui précède, que le bitartrate d'ammo-

niaque cristallisé dans l'eau pure, quoique dérivant d'un prisme oblique, possède à un degré très-marqué la symétrie des modifications et l'allure d'une forme appartenant au prisme droit. Mais les détails dans lesquels je vais entrer sur l'hémiédrie de ce sel rendent l'observation précédente beaucoup plus curieuse.

Lorsque le bitartate d'ammoniaque se forme dans l'acide nitrique faible, toujours les huit faces h, h', k, k', etc., existent également développées, et rien n'annonce l'hémiédrie. La même chose a lieu *dans la plupart des cas* lorsque le sel cristallise dans l'eau pure. Cependant il arrive quelquefois, ou bien que quatre seulement des faces de l'octaèdre se développent plus que les autres, suivant une disposition tétraédrique, ou bien que les huit faces se réduisent réellement à quatre par la disparition complète des quatre autres. Ce cas est l'exception si le sel a pris naissance dans l'eau pure.

J'ai cherché le moyen de réduire toujours à quatre forcément les huit faces de l'octaèdre. On y parvient facilement en faisant cristalliser le bitartrate d'ammoniaque dans une eau mère très-chargée de bitartrate de soude. Il est inutile d'ajouter que le tétraèdre est toujours orienté de la même manière.

Cela posé, voici ce qu'offre de remarquable l'hémiédrie de ce sel considérée dans sa relation avec le système cristallin de la substance. Le prisme étant oblique, les huit faces octaédriques ne sont pas de la même espèce. Il y en a quatre d'une sorte et quatre d'une autre sorte; et, quand la forme devient hémiédrique, les quatre faces des tétraèdres sont deux à deux d'espèces différentes. En d'autres termes, l'hémiédrie est doublement accusée. Car la symétrie qui régit le système du prisme oblique à base rhombe exigerait seulement, pour la manifestation de l'hémiédrie non superposable, que deux faces du tétraèdre fussent développées. Le tétraèdre est toujours formé par les quatre faces deux à

deux identiques h, h' et k_1, k'_1. Or, il suffirait de l'existence de l'un ou de l'autre de ces couples de faces, pour qu'il y eût hémiédrie non superposable. Et ce qui prouve que les deux couples ne se développent simultanément que par le fait de la forme limite, c'est que, dans les cas où j'ai rencontré des substances actives cristallisées en prismes obliques, telles que l'acide tartrique, le sucre candi, qui ne sont pas des formes limites, l'hémiédrie non superposable était, en effet, accusée par deux faces seulement. Alors la forme hémiédrique n'est pas fermée.

Les faits de cette nature me paraissent remarquables, surtout au point de vue de l'étude des forces qui sont en jeu au moment de la cristallisation. Aussi crois-je utile d'entrer ici dans une digression du même genre sur le tartrate neutre de potasse et le tartrate double de potasse et d'ammoniaque. Cette nouvelle étude, étant relative à deux sels d'une beauté remarquable, confirmera en tous points celle que je viens de présenter sur le bitartrate d'ammoniaque, dont l'examen est beaucoup plus difficile.

Les deux sels que je viens de nommer, le tartrate neutre de potasse et le tartrate double de potasse et d'ammoniaque, sont isomorphes. On peut les obtenir tous deux en cristaux admirables par leur limpidité, leur netteté et leur volume. Tout l'artifice consiste, pour le tartrate neutre de potasse, à ajouter à la solution concentrée de la potasse caustique ou du carbonate de potasse; puis on l'abandonne à une évaporation lente et spontanée. Quant au tartrate double, il fournit immédiatement de très-beaux cristaux, volumineux, quand on le prépare en quantité un peu considérable. Ce sel s'effleurit à l'air en perdant de l'ammoniaque. Ses cristaux deviennent d'un blanc de lait, tout en conservant leur forme.

Le tartrate neutre de potasse est représenté *fig.* 9, et le tartrate double de potasse et d'ammoniaque, *fig.* 10. Ce sont des prismes obliques à base rectangle. P est la base,

M le pan antérieur. Ce qui caractérise ces prismes et les rapproche du bitartrate d'ammoniaque, c'est que l'obliquité du prisme est extrêmement faible. On a :

$$P : M = 89°30'$$
$$P : b = 127.17$$
$$b : h = 112.35$$

Cela posé, voici les particularités de l'hémiédrie de ces deux sels. La forme dominante du tartrate double est constamment et pour tous les cristaux, un tétraèdre irrégulier formé par les quatre faces h, h' et k, k', qui sont deux à deux d'espèces différentes. C'est exactement le même aspect, la même symétrie dans les modifications que si le prisme était droit. En effet, si P : M était égal à 90 degrés, les faces b et n donneraient par leur prolongement un prisme rhomboïdal droit. Or, dans tous les tartrates qui dérivent d'un tel prisme, l'hémiédrie est accusée par quatre faces tétraédriques portant sur les arêtes des bases du prisme. Ce sont les quatre faces h, h', k, k'. Notons d'ailleurs que les arêtes d'intersection des faces h et b, k et n sont situées dans un plan vertical.

Nous retrouvons donc ici absolument comme dans le bitartrate d'ammoniaque une forme limite qui offre la symétrie des modifications du système voisin. Et ce qui prouve d'une manière péremptoire que l'un des couples seulement hh' ou kk' suffirait à la manifestation de l'hémiédrie non superposable, c'est que, dans le tartrate neutre de potasse, isomorphe avec le sel précédent, il n'existe que le couple de faces hh', et l'autre extrémité présente une large face plane verticale, de manière que l'on croirait avoir affaire à une moitié de cristal. Si le couple kk' se développe, jamais les deux faces ne se rejoignent comme dans le tartrate double précédent. Elles sont à peine indiquées.

Je dois ajouter que souvent dans le tartrate neutre de potasse, le système des faces $k\,k'$ est développé *à droite* du cristal. Mais elles sont très-étroites, et toujours incomparablement moins larges que les faces h et h'. Elles n'existent pas dans le tartrate double.

Tartrate neutre d'ammoniaque.

La forme cristalline du tartrate neutre d'ammoniaque a été décrite par M. de la Provostaye. Je reproduis, *fig.* 11, le dessin qu'il en a donné. Tous les détails qui suivent seront seulement relatifs à l'hémiédrie de ce sel.

P est la base du prisme, M le pan antérieur. $P : M = 88^\circ 9'$. Le prisme est donc oblique. D'après la symétrie propre au système du prisme oblique à base rectangle, les quatre faces z et les quatre faces n devraient être respectivement identiques. J'ai examiné la forme de ce sel cristallisé dans l'eau pure, dans de l'eau ammoniacale, dans une eau chargée de bitartrate d'ammoniaque, et dans une liqueur arsénieuse obtenue en faisant bouillir le tartrate neutre d'ammoniaque avec l'acide arsénieux.

Les cristaux formés dans l'eau pure et dans l'eau chargée d'ammoniaque offrent la même hémiédrie. Les quatre faces $z\,z_1\,n\,n_1$ existent à droite dans tous les cristaux. Les faces $z'\,z'_1$ existent quelquefois à gauche, mais à peine développées. Jamais on ne rencontre les faces $n'\,n'_1$. Voilà un premier mode d'hémiédrie.

Si les cristaux se sont formés dans une eau chargée de bitartrate d'ammoniaque, presque tous portent à gauche deux nouvelles faces situées entre les faces q' et les faces P et faisant partie de la même zone que celles-ci. Or jamais, dans les conditions actuelles, ces nouvelles faces ne se présentent à droite. Leur existence suffirait pour accuser la structure hémiédrique du cristal. C'est seulement par deux faces analogues que l'hémiédrie non superposable est caractérisée dans le sucre candi.

Enfin, lorsque le sel se forme en présence du tartrate d'acide arsénieux, il ne porte aucune des faces $z' z'_1$ $n' n'_1$ à gauche. Cette extrémité du cristal est terminée par le biseau $q' q'$, mais avec cette particularité, que les deux faces de ce biseau sont courbes, ce qui n'arrive jamais lorsque le sel a cristallisé dans les autres dissolvants que j'ai cités. En outre, dans le cas actuel, la face P est toujours beaucoup plus large que la face M, circonstance très-rare dans les cristallisations ordinaires du tartrate neutre d'ammoniaque.

On voit donc toute l'influence du changement de dissolvant sur la manifestation de l'hémiédrie d'une substance active, et tout ce qu'il y a à espérer de ce genre d'études pour faire apparaître ce caractère quand il n'existe pas.

Le tartrate neutre d'ammoniaque n'est pas isomorphe avec le tartrate neutre de potasse. D'après les analyses de M. Dumas, ces deux sels diffèrent par leurs compositions chimiques :


$$T.2(KO)HO;$$

$$T.2(AzH^4O).$$

Cependant il existe entre leurs formes cristallines et leur mode d'hémiédrie, de grandes analogies qu'il est facile de reconnaître. On peut par exemple rapporter les deux formes à des paramètres dont les valeurs diffèrent très-peu.

Tartrate double de soude et de potasse; tartrate double de soude et d'ammoniaque.

Ces deux sels sont isomorphes. Le tartrate ammoniacal cristallisé dans l'eau pure est hémiédrique et ne porte jamais qu'à droite les faces qui accusent ce caractère. C'est par exception que l'on rencontre dans ce sel des cristaux où l'hémiédrie est tout à fait absente. Au contraire, son isomorphe, le sel Seignette ordinaire, ne porte que rarement des faces hémiédriques. Quand elles existent, elles sont tou-

jours à peine indiquées, quel que soit le volume des cristaux, excepté dans le cas où l'on fait cristalliser le sel dans le bitartrate de potasse ou dans le bitartrate d'ammoniaque. Mais ce qui est remarquable, c'est que ces faces hémiédriques se montrent indistinctement à droite et à gauche.

Le sel Seignette gauche présente exactement les mêmes particularités.

Je ne suis parvenu à développer à droite seulement les faces hémiédriques dans ces deux sels qu'en les faisant cristalliser dans une eau mère renfermant environ son poids de sel Seignette ammonique. Il est vrai que dans ce cas les deux sels se combinent équivalent à équivalent, et qu'en réalité le résultat n'est pas applicable au sel Seignette potassique pur.

Peut-être y a-t-il quelque relation accidentelle et mécanique entre les différences que nous offrent ces deux sels isomorphes quant à leur hémiédrie, et les différences d'élasticité et de double réfraction récemment étudiées dans ces mêmes substances par M. de Senarmont. D'après cette considération, il serait utile de rechercher quelle est la position du plan des axes optiques dans le tartrate neutre de potasse et le tartrate double de potasse et d'ammoniaque. Ces deux sels, quoique isomorphes, présentent aussi une légère différence dans leur caractère hémiédrique, ainsi que je l'ai expliqué tout à l'heure.

§ II. — Description de nouvelles formes cristallines hémiédriques.

Tartramide droite et tartramide gauche.

La forme cristalline de la tartramide droite est représentée *fig.* 12. Elle dérive d'un prisme droit à base rhombe. Les faces *h* sont les faces hémiédriques. La tartramide gauche, *fig.* 13, a exactement la même forme cristalline, le même éclat, la même facilité de cristallisation que la

tartramide droite. Seulement le tétraèdre qui accuse l'hémiédrie est inversement placé.

Les faces hémiédriques dans la tartramide droite sont extrêmement nettes et brillantes, ainsi que les faces du biseau. Au contraire, les faces des pans sont en général striées longitudinalement. Ces particularités se reproduisent avec une fidélité extraordinaire dans la tartramide gauche. D'autre part, la tartramide droite cristallisée dans l'eau pure ne porte pas de facettes hémiédriques. Il faut la faire cristalliser dans une eau un peu ammoniacale. La tartramide gauche présente encore exactement les mêmes phénomènes. Voici les angles et la notation des faces, en prenant pour forme primitive le tétraèdre $\{h\}$:

Angles mesurés.	*Angles calculés.*
$b : b' = 136^\circ 21'$	»
$h : b = 155.26$	»
$h : \mathrm{M} = 122.\ 0$	$h : \mathrm{M} = 122^\circ 24'$
$\mathrm{N} : \mathrm{M} = 162.36$	$\mathrm{N} : \mathrm{M} = 162.41$ par diff.
$\mathrm{M} : \mathrm{M}' = 101.\ 6$	$\mathrm{M} : \mathrm{M}' = 101.46$
$\mathrm{N} : \mathrm{N}' = 135.15$	$\mathrm{N} : \mathrm{N}' = 135.44$

Paramètres.

$a = 1$ $\quad b = 0{,}813159$ $\quad c = 0{,}400477$

Notation des faces.

$h = (111)$
$b = (101)$
$\mathrm{M} = (110)$
$\mathrm{N} = (120)$

Les angles de l'octaèdre qui correspond au tétraèdre $\{h\}$ sont :

$(111) : (\bar{1}11) = 140^\circ 28'$
$(111) : (11\bar{1}) = 64.48$
$(111) : (1\bar{1}1) = 130.52$

Les angles du tétraèdre $\{h\}$ sont :

$$(111) : (\bar{1}\bar{1}1) = 115°.12'$$
$$(111) : (\bar{1}1\bar{1}) = 49.\ 8$$
$$(111) : (1\bar{1}\bar{1}) = 39.32$$

On rencontre quelquefois dans la tartramide droite et dans la tartramide gauche la face (011) également inclinée à droite et à gauche sur les deux faces du biseau, et qu'il ne faut pas confondre avec la face hémiédrique. Cette face fait un angle de 145° 30′ avec les faces du biseau.

Acide tartramique droit; acide tartramique gauche.

M. Demondésir obtient très-facilement le tartramate de chaux, et à son aide l'acide tartramique qui donne des cristaux d'une beauté remarquable. J'ai préparé l'acide droit et l'acide gauche, et je leur ai trouvé exactement la même forme cristalline avec les mêmes angles. Seulement l'hémiédrie est accusée par des tétraèdres inversement placés par rapport aux faces principales du cristal. La forme dérive d'un prisme droit à base rhombe, modifié sur les angles solides, *fig.* 14 et *fig.* 15. Les faces hémiédriques sont les faces *h* qui portent sur les arêtes de la base du prisme.

Angles et notations des faces en prenant pour forme primitive le prisme M, M.

	Angles mesurés.	*Angles calculés.*
M : M	= 107°.34′	107°.34′
b : *b*′	= 107.54	»
c : *c* par der.	= 53.25	»
h : M	= 157.36	157.54
h : *c*	= 148.11	

Paramètres.

$a = 1$ $b = 0{,}366084$ $c = 0{,}727876$

Notation des faces.

$$M = (210)$$
$$h = (211)$$
$$c = (011)$$
$$b = (201)$$

Angles du tétraèdre $\{h\}$:

$$(211) : (\bar{2}\bar{1}1) = 44^{\circ}.12'$$
$$(211) : (\bar{2}1\bar{1}) = 96.46$$
$$(211) : (2\bar{1}\bar{1}) = 66.24$$

Nota. Si l'on calcule l'angle $h : c$ d'après les données précédentes, on trouve 146° 48′, et la mesure directe donne 148° 11′. Cette différence qui, je pense, ne résulte ni d'une erreur de calcul, ni d'une erreur de mesure, doit surprendre. Le prisme, malgré son allure et la symétrie de ses modifications, est peut-être oblique. Il y aurait ici un exemple analogue à celui que nous avons étudié précédemment dans le bitartrate d'ammoniaque.

Valérianate de morphine.

Ce sel peut fournir de très-gros cristaux qui, tous sans exception, sont hémiédriques. Leur forme est représentée *fig.* 16. Elle dérive d'un prisme droit à base rhombe MN avec les modifications *m* et *g*. Les faces *h* sont les faces hémiédriques, toujours placées, comme l'indique la figure, par rapport aux faces principales du cristal. Bien que les cristaux soient fort beaux et volumineux, les faces, d'un aspect gras et butyreux, manquent de netteté. Le sel répand une forte odeur d'acide valérianique. Les mesures suivantes ne sont qu'approchées :

M	:	M par der.	= 100° environ.
h	:	*m*	= 148.28′
m	:	*m*	= 125.47
h	:	N	= 130° environ.

Les angles $h : N$ et $M : M$ ont été pris au goniomètre d'application. Les deux angles $h : m$ et $m : m$, dont la mesure est assez bonne, suffisent pour déterminer le cristal.

Chlorhydrate de papavérine.

La papavérine est un nouvel alcali organique cristallisable, découvert dans l'opium par M. Merck fils, de Darmstadt. Le chlorhydrate de cette base cristallise très-bien. J'ai étudié des échantillons que m'avait remis M. Merck. M. H. Kopp a déjà donné la forme cristalline de ce sel, mais il n'a pas indiqué son caractère hémiédrique. La *fig.* 12 de la tartramide, en supprimant le prisme NN', peut servir à la représenter. Les faces hémiédriques sont toujours orientées, comme l'indique la figure, par rapport aux faces du prisme. Quelquefois les faces hémiédriques n'existent pas. Voici les angles donnés par M. H. Kopp :

$$M : M \text{ par der.} = 80^\circ.\ 0'$$
$$b : b' = 119.20$$

J'ai trouvé, à quelques minutes près, les mêmes angles, et en outre

$$h : b = 149^\circ\ 15'$$

Tartrate neutre droit de cinchonine.

La préparation de ce sel est très-facile. J'y reviendrai dans la seconde partie de ce travail où je donnerai l'analyse de ce tartrate. Il dérive d'un prisme droit à base rhombe, avec biseau reposant sur les angles aigus du prisme. Les faces hémiédriques h portent sur les arêtes de la base (*fig.* 12 moins le prisme NN'). Les faces des pans sont striées longitudinalement. On a :

$$M : M' = 133^\circ.20' \text{ env.}$$
$$b : b' = 127.40$$
$$h : b = 151.13$$

L'arête d'intersection des faces *h* et *b* fait un angle obtus avec l'arête du biseau.

Malamide.

La malamide s'obtient très-facilement à l'aide de l'éther malamique ou de l'éther malique. Si l'on fait passer jusqu'à refus un courant de gaz ammoniac sec dans l'éther malique préparé suivant la méthode de M. Demondésir, le liquide s'échauffe en absorbant le gaz, et le lendemain il est pris en masse cristalline rayonnée. On laisse égoutter les cristaux sur un entonnoir et on les lave avec de l'éther ordinaire. C'est l'éther malamique pur. Ces cristaux, redissous dans l'alcool et traités de nouveau par un courant de gaz ammoniac, laissent déposer, après quelques jours de repos, des grains ronds mamelonnés de malamide pure.

On peut aussi et préférablement obtenir la malamide en ajoutant de l'alcool concentré à l'éther malique, faisant passer un courant de gaz ammoniac sec, et abandonnant le liquide à lui-même. La malamide seule se dépose lentement en cristaux mamelonnés. Ces résultats ont été obtenus d'après les indications verbales que M. Demondésir a eu la complaisance de me donner. Son Mémoire n'a encore été publié que par extrait dans les *Comptes rendus de l'Académie.*

La malamide redissoute dans l'eau cristallise assez bien par une évaporation lente dans le vide. Sa forme est très-simple : c'est un prisme droit à base rectangle MN portant le biseau bb' à ses extrémités, *fig.* 17. L'hémiédrie n'est pas accusée dans cette substance. On a :

$$b : b' = 92^\circ.50'$$
$$b' : b'' = 178.15$$
$$b' : \mathrm{N} = 136.22$$
$$\mathrm{M} : \mathrm{N} = 90.\ 0$$

La malamide diffère de l'asparagine cristallisée par sa

forme, sa composition, son pouvoir rotatoire et ses propriétés chimiques.

§ III. — Disposition générale des faces hémiédriques dans les substances actives sur la lumière polarisée.

En réunissant toutes les indications cristallographiques que j'ai données sur les substances actives dans ce Mémoire et ceux qui l'ont précédé, on ne tarde pas à reconnaître que toujours la forme hémiédrique dans ces substances est une des formes dérivées les plus simples, et que si on la prend pour forme primitive, on n'introduit aucune complication dans la notation des faces du cristal.

La disposition très-simple des faces hémiédriques est accusée, dans presque tous les cas, par un caractère physique qui m'a été souvent utile pour reconnaître l'existence de l'hémiédrie. Le prisme droit à base rhombe est la forme type la plus ordinaire dans les substances actives que j'ai étudiées, et les modifications habituelles du prisme sont des faces qui portent sur les angles aigus ou obtus du prisme. Or il arrive presque constamment, 1° que les faces hémiédriques reposent sur les arêtes de la base du prisme; 2° que les arêtes d'intersection des modifications sur les angles du prisme (faces des biseaux), avec les faces hémiédriques, se projettent sur les diagonales des bases du prisme. Aussi peut-on assigner d'avance, et presque avec une entière certitude, quelle sera la forme hémiédrique de telle substance active déterminée. Ainsi il est très-facile de prédire quelles seront les formes hémiédriques des substances suivantes, où je n'ai pas encore rencontré l'hémiédrie, quand on aura fait apparaître forcément ce caractère par des moyens semblables à ceux que j'ai mis en pratique dans ce travail.

Tartrate neutre de soude; malamide; codéine cristallisée dans l'éther; tartrate neutre de chaux.

La forme cristalline du tartrate neutre de soude est représentée *fig.* 18. Il est excessivement probable que l'hémiédrie sera accusée par quatre facettes tétraédriques reposant tangentiellement sur les arêtes d'intersection des faces *n* et *g*, et que son arête d'intersection avec la face M sera normale à l'arête d'intersection des faces M et *g*, ce qui détermine complétement sa position. On peut même, dans ce cas particulier, en partant des relations générales que j'ai fait connaître entre les formes cristallines de tous les tartrates, assigner la position du tétraèdre par rapport aux faces principales du cristal.

Il est également très-probable que quand on aura rendu la malamide hémiédrique, les faces hémiédriques porteront sur les angles solides formés par la base et les pans N et M, *fig.* 17. Je ne puis davantage indiquer leur position, parce que le prisme lui-même de la malamide ne peut être déterminé par ses modifications en trop petit nombre. Mais on peut regarder comme presque certain que les faces tétraédriques reposeraient sur les arêtes de la base du prisme rhomboïdal droit qui correspond au prisme rectangulaire M, N. En résumé, et un peu plus abstraitement, on peut dire :

Soit le prisme rhomboïdal type M, M, P, *fig.* 19 :

$$M = (110)$$
$$P = (001)$$

Ce prisme portera généralement une seule modification sur les angles E, une seule sur les angles O, dont les notations seront (011) et (101).

Cela posé, presque toujours la face hiémédrique sera (111).

Si le prisme porte deux modifications sur ses angles, il

arrivera quelquefois qu'il y aura aussi deux systèmes de faces hémiédriques, comme dans le tartrate double de soude et d'ammoniaque, et les notations des nouvelles modifications homoédriques et hémiédriques se correspondront encore.

S'il y a deux systèmes de modifications sur les angles et un seul système de faces hémiédriques, on peut être assuré que ces dernières correspondront à l'un des deux systèmes de modifications homoédriques.

L'étude de l'hémiédrie dans le prisme oblique à base rectangle, pour les cas que j'ai fait connaître, conduit à des remarques analogues, et il est tout aussi facile de préciser d'avance les divers modes d'hémiédrie qu'il peut présenter.

DEUXIÈME PARTIE.

§ IV. — Sur une nouvelle classe de combinaisons isomères, actives sur la lumière polarisée.

La deuxième partie de ce travail est consacrée à l'examen d'un nouveau genre de combinaisons isomères qui présentent un vif intérêt, et sur les propriétés desquelles on ne se lasse point de méditer.

Je rappellerai d'abord à l'Académie la grande ressemblance de caractères physiques et chimiques que l'on rencontre dans les acides tartriques droit et gauche, et dans leurs dérivés correspondants. Il n'est rien que l'on fasse avec l'un de ces acides que l'on ne puisse effectuer avec l'autre dans les mêmes circonstances, et les produits obtenus ont constamment même solubilité, même poids spécifique, même double réfraction, mêmes angles des faces. Tout est identique en un mot, si ce n'est l'impossibilité de superposer les formes cristallines, et que le pouvoir rotatoire s'exerce à droite dans un cas, à gauche dans l'autre, mais rigoureusement de la même quantité en valeur absolue. Et que l'on ne croie pas que cette identité ne se mani-

feste que pour ces propriétés importantes, telles que la solubilité, le poids spécifique.... On la retrouve partout avec la même intensité. Un tartrate droit, ou en général un dérivé quelconque de l'acide tartrique droit, se dépose-t-il en cristaux volumineux ou aiguillés, limpides ou nébuleux, à faces striées ou planes; ces cristaux offrent-ils un mode de groupement déterminé, se brisent-ils facilement, enfin présentent-ils de telle ou telle manière ces mille détails qui échappent, pour ainsi dire, à la narration, on est assuré de les reconnaître avec les mêmes caractères dans le dérivé gauche de même nom. Cela posé, voici le fait remarquable sur lequel je vais appeler l'attention de l'Académie. C'est que cette identité absolue pour tout ce qui n'est pas hémiédrie et sens du phénomène rotatoire n'existe qu'autant que les deux acides tartriques sont unis à des combinaisons inactives sur la lumière polarisée. Mais les place-t-on, eux ou leurs dérivés, en présence de produits qui ont une action moléculaire quelconque sur le plan de polarisation, alors toute identité cesse d'avoir lieu. Les combinaisons correspondantes n'ont plus ni la même solubilité, ni la même composition; elles ne se comportent plus de la même manière sous l'influence d'une température élevée. Que si, par hasard, leur composition est la même, leurs formes cristallines sont incompatibles, leurs solubilités extrêmement différentes. Enfin, il arrivera quelquefois que la combinaison sera possible avec le corps droit et impossible avec le corps gauche. Je vais entrer maintenant dans le détail des faits.

Bitartrate d'ammoniaque droit et bimalate d'ammoniaque actif.

La cristallisation d'un mélange de bitartrate d'ammoniaque droit et de bimalate d'ammoniaque actif donne lieu à plusieurs remarques fort curieuses.

Si l'on fait un mélange des deux sels à équivalents égaux

et qu'on le dissolve à chaud dans beaucoup d'eau, la première cristallisation obtenue par refroidissement est entièrement composée de bitartrate d'ammoniaque droit, pur, en lames carrées assez larges, biselées sur les bords. L'eau mère, après évaporation et refroidissement, fournit une nouvelle cristallisation homogène, en prismes forts peu nets, dont il est impossible d'assigner la forme exacte, et terminés par une pointe très-aiguë. Je les appellerai, pour abréger, cristaux (B). La nouvelle eau mère, traitée de la même manière, fournit des cristaux groupés en mamelons blancs, tuberculeux; je les appellerai cristaux (C). Enfin, la nouvelle eau mère donne uniquement, et jusqu'à la dernière goutte, du bimalate d'ammoniaque pur ou à peine souillé des cristaux (C). Les cristaux (B) et les cristaux (C), je le prouverai tout à l'heure, sont une combinaison à équivalents égaux de bimalate d'ammoniaque et de bitartrate d'ammoniaque.

J'ai dit qu'il fallait employer beaucoup d'eau. Lorsque la quantité d'eau n'est pas assez considérable, la première cristallisation n'est pas du bitartrate pur, mais un mélange de bitartrate et de la combinaison à équivalents égaux des deux sels acides. C'est, par exemple, ce qui arrive lorsqu'on dissout le mélange des sels dans quatre fois son poids d'eau, limite approchée de la quantité d'eau nécessaire pour le dissoudre à chaud. Mais ce qui est remarquable alors, c'est le bizarre assemblage des deux espèces de cristaux, et dont la reconnaissance a levé, pour moi, bien des difficultés de détail qui m'ont longtemps arrêté.

La cristallisation, quoique hétérogène en réalité, présente l'homogénéité la plus parfaite, surtout si l'on n'a pas opéré sur une quantité de matière assez considérable pour obtenir des cristaux un peu gros et faciles à étudier. En observant attentivement ces cristaux, on reconnaît que tous, sans exception, sont formés, comme l'indique la figure, de deux lames identiques qui comprennent entre elles une

autre lame de même largeur, mais de hauteur moindre, ce qui laisse deux vides entre les lames latérales, *fig*. 20. En général, le cristal compris est un peu plus épais que les lames qui le comprennent. Or, le cristal couché intérieur est du bitartrate d'ammoniaque parfaitement pur, et les lames latérales sont la combinaison à équivalents égaux de bimalate et de bitartrate d'ammoniaque, identique, malgré l'aspect de sa cristallisation, avec les cristaux (B) et les cristaux (C).

Si l'on a bien saisi tous les détails qui précèdent, on doit comprendre que, pour obtenir à coup sûr une cristallisation de la combinaison de bimalate et de bitartrate, il faut augmenter la proportion de bimalate. En effet, si l'on dissout à chaud un mélange de deux parties de bimalate et d'une partie de bitartrate dans 15 parties d'eau, la première cristallisation est formée des cristaux (B) uniquement. Je vais maintenant prouver que ces cristaux sont bien une combinaison à équivalents égaux de bimalate et de bitartrate.

1°. La cristallisation est parfaitement homogène, et, bien que la forme des cristaux ne soit pas facilement déterminable, il est certain qu'elle est la même pour tous.

2°. J'ai pris deux fois, sur les mêmes cristaux, la solubilité de la combinaison en opérant de la manière suivante : Dans un tube fermé à une extrémité, j'ai placé la substance avec de l'eau qui, pendant tout le temps de la dissolution, n'a pas recouvert les cristaux. Le lendemain, la température qui n'avait pu varier qu'extrêmement peu pendant la nuit, était de 15 degrés, comme la veille. On a alors filtré rapidement, dans une capsule tarée, une certaine quantité de la solution saturée, puis on a évaporé à siccité à 100 degrés. 8,858 de solution ont fourni 0,689 de résidu. D'où l'on déduit que 100 grammes d'eau à 15 degrés dissolvent 8,434 grammes de la combinaison.

Il était resté beaucoup de la matière dans le tube. J'ai

rajouté de l'eau à la température de 15°,5, et le surlendemain la température étant de 14°,5, j'ai, de nouveau, déterminé la quantité de sel contenue dans la solution saturée. 9,200 grammes de solution ont donné un résidu desséché à 100 degrés pesant 0,772; d'où l'on déduit que 100 grammes d'eau auraient dissous 8,516 de la combinaison. Ce résultat est d'accord avec le précédent. Il est donc impossible d'admettre que nous avions affaire à un mélange.

3°. Le sel en question n'est pas évidemment du bitartrate d'ammoniaque pur; car la solubilité de ce dernier produit est de beaucoup moindre. En effet, à la température de 15 degrés, une dissolution saturée, obtenue en suivant les indications précédentes, a donné le résultat suivant : 9,323 de la solution ont laissé un résidu de 0,200 à 100 degrés; d'où l'on déduit que 100 grammes d'eau à 15 degrés dissolvent seulement 2^{gr},192 de bitartrate d'ammoniaque.

4°. Le pouvoir rotatoire de la combinaison est exactement le même que celui d'un mélange fait à équivalents égaux des deux sels acides. 3^{gr},322 sursaturés par un léger excès d'ammoniaque portés au volume 83,555 centimètres cubes, ont donné une liqueur dont la déviation dans le tube de 50 centimètres a été de 2°,88↗. Le bitartrate d'ammoniaque pur, dans les mêmes conditions exactement, a fourni 7°,44↗. D'autre part, un mélange fait directement de 1,744 de bitratrate d'ammoniaque pur et de 1,577 de bimalate, nombres proportionnels aux poids équivalents de ces deux sels, et dont la somme est égale à 3,322, ont donné, après saturation par l'ammoniaque et sous le volume de 83,555 centimètres cubes, une déviation de 2°,8 dans le tube de 50 centimètres.

5°. Enfin 3^{gr},32 des cristaux (C), traités de la même manière exactement, ont donné 2°,64↗ dans le même tube.

Les détails qui précèdent ne peuvent laisser le moindre doute sur l'existence d'une combinaison à équivalents égaux de bitartrate d'ammoniaque droit et de bimalate d'ammoniaque actif. Et en suivant les indications que j'ai données, on peut toujours l'obtenir à l'état de pureté dans une première cristallisation.

Cette combinaison n'est pas stable, c'est-à-dire qu'on ne peut la faire cristalliser sans la détruire en partie. Elle se comporte alors absolument comme un mélange fait directement à équivalents égaux des deux sels acides.

Bitartrate d'ammoniaque gauche et bimalate d'ammoniaque actif.

Si l'on fait cristalliser la solution d'un mélange à équivalents égaux de ces deux sels, ou renfermant 1 équivalent du premier et 2 équivalents du second, dans une quantité d'eau quelconque, jamais il n'y a combinaison. Le bitartrate gauche cristallise en premier lieu, et il n'en reste que des traces dans l'eau mère. Il semble même que la solution de bimalate d'ammoniaque dissout beaucoup moins de bitartrate gauche que l'eau pure (1). Il y a donc une différence notable entre la manière dont se comportent vis-à-vis du bimalate d'ammoniaque actif, les deux bitartrates d'ammoniaque droit et gauche.

Tartramide droite et malamide active.

La tartramide droite se combine avec la plus grande facilité à la malamide active. Il suffit de dissoudre ces deux

---

(1) $3^{gr},322$ prélevés sur la première cristallisation d'une solution renfermant 1 partie de bitartrate gauche, 2 parties de bimalate et 15 parties d'eau, saturées par un léger excès d'ammoniaque et portées au volume de $83^{cc},555$, ont donné, dans un tube de 50 centimètres, une déviation de $7^{o},4$ ↖. On a vu précédemment qu'en opérant de la même manière avec 3,322 de bitartrate d'ammoniaque droit pur, la déviation avait été de $7^{o},4$ ↗.

substances dans l'eau en proportions équivalentes, et d'évaporer la liqueur. Jusqu'à la dernière goutte elle dépose de très-beaux cristaux, parfaitement nets et limpides, ayant tous exactement la même forme. Si l'on force la proportion de tartramide, on la retrouve tout entière, mélangée aux cristaux de la combinaison précédente. D'ailleurs celle-ci est anhydre comme les deux amides qui lui donnent naissance.

Solubilité. — $3^{gr},570$ d'une solution prélevée à la température de 20 degrés sur l'eau mère d'une cristallisation par évaporation lente, et probablement sursaturée, ont donné un résidu sec de $0^{gr},545$. D'où l'on déduit que, dans ces conditions, 100 grammes d'eau dissolvent à 20 degrés $18^{gr},01$ de la combinaison.

Pouvoir rotatoire. — Le pouvoir rotatoire de la combinaison est exactement le même que celui d'un mélange fait directement des deux amides à équivalents égaux. La malamide dévie à gauche, mais beaucoup moins que la tartramide ne dévie à droite : de telle manière, que le pouvoir rotatoire s'exerce à droite.

J'ai trouvé pour le pouvoir rotatoire de la tartramide droite, comme moyenne de deux expériences,

$$[\alpha]_j = \frac{\alpha}{l \varepsilon \delta} = 133^\circ,9 \nearrow;$$

pour celui de la malamide,

$$[\alpha]_j = 47^\circ,50 \nwarrow;$$

et pour celui de la tartromalamide,

$$[\alpha]_j = 43^\circ,02 \nearrow.$$

Tartramide gauche et malamide active.

La tartramide gauche se combine aussi équivalent à équivalent avec la malamide active. On fait dissoudre les deux substances en proportions équivalentes, et on évapore. La

combinaison cristallise par grimpement sur les parois du vase, si l'évaporation est très-lente. Lorsqu'elle est plus rapide, et, par exemple lorsque la liqueur est assez concentrée pour cristalliser en un jour, il se forme au sein d'une eau mère un peu sirupeuse, des houppes d'aiguilles très-fines, d'un éclat soyeux et argenté, dont il est tout à fait impossible de déterminer la forme cristalline. Quelquefois il prend naissance, dans les dernières eaux mères, de petits cristaux limpides de tartramide qui a échappé à la combinaison. La tartromalamide gauche est anhydre, comme la tartromalamide droite.

Solubilité. — Elle est beaucoup plus soluble que la combinaison précédente. Je n'ai pas fait d'expérience précise; mais je me suis assuré qu'il ne fallait pas trois fois son poids d'eau à 19 degrés pour la dissoudre.

Pouvoir rotatoire. — Le pouvoir rotatoire est le même que celui d'un mélange des deux amides, fait directement à équivalents égaux. J'ai déterminé d'abord le pouvoir rotatoire de la tartramide gauche, en opérant avec beaucoup de soins, mais sur une petite quantité de matières.

On a dissous $1^{gr},1045$ de tartramide gauche pure, dans $83^{gr},530$ d'eau. La densité de la liqueur à 11 degrés par rapport à l'eau à 4 degrés a été trouvée de 1,0144. Cette solution, observée dans un tube de 50 centimètres, a donné une déviation de $8^{\circ},88$ à gauche, pour la teinte de passage. On déduit de là $[\alpha]_j = \frac{\alpha}{l\varepsilon\delta} = 134^{\circ},15$ ↖ pour 100 millimètres.

J'ai pris alors un poids déterminé et égal à $76^{gr},955$ de la solution précédente, et je lui ai ajouté un poids de malamide de $0^{gr},902$ précisément équivalent au poids 1,012 de tartramide qu'il renfermait. La nouvelle solution observée dans le même tube de 50 centimètres, a donné une déviation de $11^{\circ},76$ à gauche, qui n'a pas varié avec le temps. Puis, ayant fait cristalliser cette liqueur,

j'ai pris le pouvoir rotatoire de la combinaison de tartro-malamide. $1^{gr},760$, dissous dans un volume d'eau précisément égal à celui de la liqueur totale précédente, ont donné dans le tube de 50 centimètres une déviation de $10^{\circ},08$. Si le poids employé eût été de 1,914 au lieu de 1,760, la déviation actuelle serait de $11^{\circ},2$. Par conséquent, le pouvoir rotatoire de la combinaison est le même que celui d'un mélange fait directement à équivalents égaux de malamide et de tartramide.

Enfin, en partant des pouvoirs rotatoires de la malamide et de la tartramide, on peut calculer quelle serait la somme des déviations des deux amides dans les circonstances précédentes. On trouve ainsi que 0,902 de malamide, portée en solution aqueuse au volume de $83^{cc},555$ et sous une épaisseur de 50 centimètres, dévie de $2^{\circ},55$ ↘, et que 1,012 de tartramide gauche, dans les mêmes conditions, dévie de $8^{\circ},13$. La somme est égale à $10^{\circ},68$ ↘, nombre peu différent de $11^{\circ},2$.

Le pouvoir rotatoire de la tartromalamide gauche est $[\alpha]_j = 95^{\circ},71$ ↘. On voit, par tout ce qui précède, que les deux tartramides droite et gauche se comportent tout différemment en présence de la malamide active.

J'ai étudié d'autres combinaisons du même genre que celles qui précèdent, sans sortir des séries tartriques et maliques; mais je n'ai pas encore achevé ces recherches. Je dirai seulement que l'acide tartrique droit fournit, avec l'asparagine, une combinaison parfaitement cristallisée, très-facile à préparer, et que l'acide tartrique gauche ne s'unit pas à l'asparagine; ou mieux, il donne avec elle une liqueur sirupeuse incristallisable.

Nous voyons donc, par les faits qui précèdent, que les corps droits et gauches non superposables, dont les propriétés physiques et chimiques sont d'une identité absolue quand on les unit à des substances inactives sur la lumière

polarisée, se comportent d'une manière toute différente dès qu'on les met en présence de produits actifs. Mais il se présente naturellement à l'esprit la question suivante : Les relations très-probables de groupement moléculaire qui existent entre les dérivés de la série tartrique et ceux de la série malique, ne nous placent-elles pas ici dans des conditions toutes particulières ? J'avais un moyen très-simple de lever la difficulté, en étudiant les tartrates droits et gauches des alcalis organiques des végétaux. On va se convaincre, par le résultat de ces nouvelles recherches, que le fait est général.

Tartrates droits et gauches de cinchonine.

Les tartrates droits et gauches neutres et acides de cinchonine se préparent très-facilement, en faisant dissoudre à chaud, dans des proportions convenables, la cinchonine et l'acide tartrique.

Soit posé $Ci = C^{38} H^{22} Az^2 O^2 = 294$ et $T = C^8 H^4 O^{10} = 132$.

Tartrate acide droit. — Si l'on fait dissoudre à chaud la cinchonine et l'acide tartrique dans les proportions équivalentes Ci et T, on obtient par refroidissement une belle cristallisation d'un éclat nacré, très-brillante, formée de cristaux assez nets, groupés en étoiles rayonnées. J'ai décrit, dans la première partie de ce Mémoire, leur forme cristalline hémiédrique. Même en doublant la proportion d'acide, c'est toujours ce même sel qui prend naissance. Il faut la quadrupler pour obtenir, par refroidissement, une première cristallisation d'un autre tartrate acide de cinchonine qui se dépose en cristaux limpides fort nets, et dont je n'ai pas encore terminé l'étude.

Plus on emploie d'acide au delà de la quantité rigoureusement nécessaire pour préparer le sel acide, moins est abondante la première cristallisation.

Ce sel a pour formule



$$T\,Ci\,HO + 8(HO).$$

Perte d'eau. — Il perd très-facilement ses 8 équivalents d'eau de cristallisation à 100 degrés; 1 gramme du sel cristallisé, desséché à l'air ordinaire, a perdu 0,140 ou 14,0 pour 100. Dans une autre expérience, la perte a été de 13,75. La formule exige 14,2. A 120 degrés, le sel se colore très-sensiblement en rouge et commence à entrer en fusion; mais, malgré cette coloration, la perte n'est pas de 1 milligramme en une demi-heure. Le sel ne peut donc rien perdre au delà de 100 degrés sans se décomposer.

Exposé dans le vide de la machine pneumatique, le sel s'effleurit rapidement, et en quelques jours il perd 12,8 pour 100. La perte paraît s'arrêter à ce chiffre. Elle a continué à 100 degrés.

Le sel prend déjà à 100 degrés une très-faible teinte rose.

Propriétés. — Ce sel est extrêmement peu soluble dans l'eau froide, beaucoup plus à chaud, d'où il se dépose en cristaux par le refroidissement. Il est surtout très-soluble dans l'alcool pur. Cette solution est parfaitement neutre aux papiers réactifs; au contraire, la solution aqueuse est acide.

Pouvoir rotatoire. — Un gramme de sel cristallisé dissous dans $65^{gr},770$ d'alcool concentré, a fourni une liqueur dont la déviation, sous l'épaisseur de 50 centimètres, a été trouvée, pour la teinte de passage, de $8^{\circ},40$ ↗.

J'ai fait dissoudre dans $65^{gr},770$ d'alcool les poids d'acide tartrique et de cinchonine qui existent dans 1 gramme de sel, calculés d'après la formule



$$\mathrm{T\,Ci\,HO} + 8\,(\mathrm{HO}),$$

et j'ai obtenu une liqueur qui m'a donné exactement $8^{\circ},4$ dans un tube de 50 centimètres.

Cette expérience prouve déjà que les proportions d'acide et de base sont dans le rapport des quantités T et Ci. Mais j'ai, en outre, déterminé directement la quantité de

cinchonine du sel, en précipitant celle-ci par la chaux et reprenant par l'alcool absolu bouillant, qui ne dissout que la cinchonine.

La cinchonine ainsi régénérée était identique avec la cinchonine ordinaire.

Tartrate acide gauche. — On le prépare aussi facilement que le tartrate acide droit que nous venons d'étudier; et si l'on emploie un grand excès d'acide, il se dépose un *nouveau* sel acide cristallisé en houppes brillantes, nacrées, formées d'aiguilles très-ténues, fort différent par son aspect de ce deuxième tartrate acide droit auquel j'ai fait allusion tout à l'heure.

Perte d'eau. — $0^{gr},5$ de sel perdent 22 à 23 milligrammes à 100 degrés, ce qui donne 4,5 pour 100. Le sel porté alors à 120 degrés ne perd rien et ne se colore pas du tout; il conserve son aspect cristallisé. A 140 degrés, la perte est presque insensible. Le sel se colore, mais après un temps assez long. Il est donc certain que la perte la plus élevée que le sel puisse subir sans se décomposer est égale à 4,5 pour 100.

La formule qui s'accorde le mieux avec cette expérience est



$$\mathrm{T\,Ci\,HO} + 2(\mathrm{HO}),$$

qui exige pour 2 (HO) une perte de 3,97.

$0^{gr},624$ de sel ont donné 1,369 d'acide carbonique et 0,416 d'eau.

On déduit de là :

		Calculé.
Carbone.........	59,85	60,93
Hydrogène......	6,66	6,40

On a omis dans cette analyse de terminer par un courant d'oxygène pur.

Propriétés. — Ce sel est extrêmement peu soluble dans l'alcool et dans l'eau. Sa solution alcoolique est neutre; sa solution aqueuse est acide aux papiers réactifs : 100 grammes

d'alcool absolu à 19 degrés dissolvent $0^{gr},296$ de sel cristallisé.

Pouvoir rotatoire. — La très-faible solubilité de ce sel dans l'alcool pur ne permet pas de prendre de mesure rigoureuse. J'ai trouvé qu'il déviait à droite, et que son pouvoir rotatoire était sensiblement à celui du sel droit, correspondant dans le rapport de 6 à 8.

Tartrates droits et gauches de brucine.

Les chimistes s'accordent à donner à la brucine la formule



$$C^{46}H^{26}Az^2O^8 + 8(HO) = Br + 8(HO).$$

La brucine étant très-soluble dans l'alcool ainsi que les deux acides tartriques, il est facile de dissoudre en proportions déterminées, et d'après les formules



$$T\,2\,Br \quad \text{et} \quad T\,Br,$$

la brucine et l'acide tartrique. Le mélange des solutions donne lieu, *dans les quatre cas*, à des cristallisations abondantes. Le tartrate neutre droit commence à se déposer immédiatement en lames limpides. Le tartrate neutre gauche ne commence à se former en cristaux, que plusieurs heures après le mélange, et le lendemain les parois du verre sont tapissées de gros mamelons blancs satinés. Le tartrate acide droit se précipite sur-le-champ et complétement, en une poudre grenue, cristalline. Le tartrate acide gauche donne des houppes soyeuses, composées d'aiguilles très-fines, faisant beaucoup de volume sous un faible poids.

Les sels neutres et le sel acide gauche sont excessivement solubles dans l'eau chaude, et peu solubles dans l'eau froide, surtout le sel acide.

Le meilleur moyen de préparer les deux sels neutres en beaux cristaux très-nets, très-limpides, consiste à dissoudre la brucine dans la solution aqueuse d'acide tartrique, et

de laisser refroidir. Il faut avoir soin d'employer rigoureusement les quantités d'acide et de base qu'exige la formule


T 2 Br.

Les deux sels neutres sont efflorescents, le gauche plus que le droit.

Tartrate acide droit. — Ce sel, cristallisé dans l'eau ou dans l'alcool, est anhydre. Après avoir été desséché à l'air ordinaire, il perd 0,6 pour 100 d'eau d'interposition à 100 degrés. On peut ensuite le porter à 150 degrés et au delà. Il n'éprouve aucune perte et ne se colore pas. A 200 degrés seulement, il prend une très-faible teinte jaune sans répandre d'odeur, et en conservant toujours son aspect de poudre cristalline grenue.

0gr,348 de matière desséchée à 100 degrés ont donné 0,7635 d'acide carbonique et 0,194 d'eau.

On déduit de là :

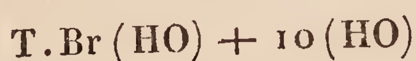
		Calculé.
Carbone	59,83	59,55
Hydrogène	6,19	5,88

Le calcul est fait avec la formule


T Br HO, HO.

Tartrate acide gauche. — Ce sel présente la même composition et le même aspect, qu'il se soit formé dans l'eau pure, ou dans l'alcool concentré.

Perte d'eau. — Un gramme de sel a perdu à 100 degrés 133 milligrammes d'eau, ou 13,3 pour 100. Porté ensuite à 150 degrés, il a perdu encore 12 milligrammes sans se colorer. Vers 190 degrés, il répand une forte odeur de caramel, et se charbonne sans entrer en fusion. La formule

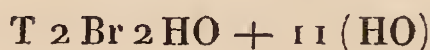

T . Br (HO) + 10 (HO)

est celle qui s'accorde le mieux avec l'expérience. 9 (HO)

seraient chassés à 100 degrés, et le dixième équivalent à 150 degrés.

Ce sel s'effleurit très-facilement dans l'air sec.

Tartrate neutre droit. — Préparé dans l'alcool à 95 degrés, comme il a été dit tout à l'heure, il renferme 11 équivalents d'eau. Il en perd 10 à 100 degrés, et le onzième à 150 degrés, température à laquelle il commence à se colorer. La perte a été de 10 pour 100 à 150 degrés et de 9,2 à 100 degrés. La formule



$$T\,2\,Br\,2\,HO + 11\,(HO)$$

exige 9,54 et 8,75.

Si l'on prépare ce sel avec de l'eau pure, il renferme 16 équivalents d'eau. Il en perd 15 à 100 degrés, et le 16e à 150 degrés. La perte à 150 degrés, avant que le sel ne s'altère, a été de 13,22 pour 100 et de 12,70 à 100 degrés. La formule



$$T\,2\,Br\,2\,HO + 16\,(HO)$$

exige 13,18 et 12,36.

Ce qui me paraît établir avec le plus de certitude que le sel, desséché à 100 degrés, renferme encore 1 équivalent d'eau, est l'analyse élémentaire suivante :

$0^{gr},3$ de sel cristallisé, desséchés à 100 degrés, ont perdu 0,038 ou 12,66 pour 100, et ont donné ensuite 0,605 d'acide carbonique et 0,161 d'eau.

D'où l'on déduit :

Carbone..........	62,99
Hydrogène.......	6,84

Le calcul donne :

Carbone.......	63,96	63,35
Hydrogène.....	6,18	6,29

pour les formules



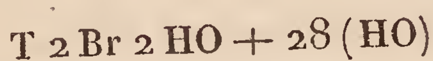
$$T\,2\,Br\,2\,HO \quad \text{et} \quad T\,2\,Br\,2\,HO + HO.$$

Tartrate neutre gauche. — Formé dans l'eau pure ou dans l'alcool concentré, ce sel a la même composition. Il perd à 100 degrés 20,66 pour 100 d'eau. Porté alors à 140 ou 150 degrés, il perd encore environ 1 pour 100 d'eau, avant de s'altérer.

$0^{gr},968$ de sel cristallisé dans l'eau pure ont perdu 0,200 à 100 degrés, puis 0,010 à 140 degrés, ce qui donne une perte de 21,69 pour 100 à 140 degrés et de 20,66 à 100 degrés.

$0^{gr},968$ du même sel, préparés avec l'alcool à 95 degrés par mélange de solutions d'acide tartrique et de brucine en proportions équivalentes, ont perdu 0,195 à 100 degrés, ou 20 pour 100.

La formule



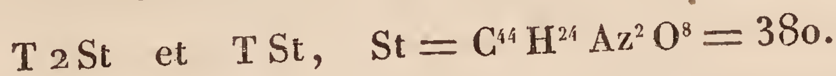
$$T\,2\,Br\,2\,HO + 28\,(HO)$$

exige 21 pour 100 pour une perte de 28 (HO) et 20,25 pour une perte de 27 (HO). C'est donc la formule qui s'accorde le mieux avec l'expérience.

Ce sel est très-efflorescent en été.

Tartrates droits et gauches de strychnine.

On prépare très-facilement les sels neutres et les sels acides de strychnine en faisant dissoudre à chaud, dans l'eau pure, l'acide tartrique et la strychnine dans les proportions atomiques qui correspondent aux formules



$$T\,2\,St \quad \text{et} \quad T\,St, \quad St = C^{44}\,H^{24}\,Az^{2}\,O^{8} = 380.$$

Par le refroidissement, on obtient quatre belles cristallisations qui présentent respectivement beaucoup d'homogénéité.

Tartre neutre droit. — Un gramme de sel cristallisé a perdu 0,143 à 100 degrés, ou 14,3 pour 100. Porté à 170 degrés, le sel reste parfaitement blanc et n'éprouve aucune perte nouvelle. C'est vers 190 degrés seulement qu'il commence à prendre une faible coloration. La perte

est alors de 0,146. Par conséquent, le sel ne perd rien au delà de 100 degrés avant de se décomposer.

Tartrate neutre gauche. — Un gramme de sel cristallisé a perdu 0,078 à 100 degrés ou 7,8 pour 100. Porté à 170 degrés, le sel reste blanc et n'éprouve aucune perte nouvelle. C'est à peine si, à 200 degrés, le sel commence à prendre une très-faible coloration, et la perte est nulle jusqu'à cette température. Si l'on abandonne, pendant le même temps, une demi-heure environ le sel droit et le sel gauche à 200 degrés, l'altération est considérable pour le sel droit, très-faible pour le sel gauche.

Tartrates acides droit et gauche. — Ces deux sels perdent chacun, à 100 degrés, toute leur eau de cristallisation, et cette perte est la même, 10,3 pour 100. Les deux sels n'éprouvent aucune diminution de poids appréciable à la balance jusqu'à 170 degrés environ, température à laquelle ils commencent à se colorer, quoique très-inégalement. Le sel gauche peut supporter longtemps cette température sans s'altérer d'une manière sensible.

Ainsi les tartrates acides de strychnine ont exactement la même composition chimique. Mais l'eau de cristallisation est retenue avec une énergie très-différente dans les deux sels. Le tartrate gauche la laisse échapper à 100 degrés, bien plus vite que le tartrate droit. D'autre part, si l'on verse de l'alcool absolu sur le tartrate gauche, ce sel commence par s'y dissoudre en quantité très-sensible, puis il devient opaque, s'effleurit et ne se dissout plus. Le tartrate droit, au contraire, ne se dissout pas dans l'alcool absolu, et il y conserve toute sa limpidité première.

En outre, bien que je n'aie pu encore déterminer exactement les formes cristallines des deux sels, je puis affirmer qu'elles sont certainement fort différentes.

Les formules chimiques des deux tartrates sont



$$\mathrm{T\,St\,HO,\ HO + 6(HO).}$$

Tartrates acides droit et gauche de quinine.

Ces deux sels portés à 160 degrés perdent toute leur eau de cristallisation et commencent à s'altérer, mais d'une manière insensible, si on ne les laisse pas trop longtemps à cette température. La perte est la même pour les deux sels et égale à 4,4 pour 100. C'est donc un nouvel exemple de deux tartrates droit et gauche complétement isomères. Mais leurs formes cristallines sont tout à fait différentes. En outre, le sel gauche est beaucoup plus soluble que le sel droit, surtout dans l'eau chaude. Enfin, ils retiennent leur eau de cristallisation avec une énergie très-différente. Car la perte pour le sel gauche est de 4,1 pour 100 à 100 degrés, c'est-à-dire qu'elle est totale à cette température, tandis que le sel droit ne perd que 1,4 pour 100 à 100 degrés, c'est-à-dire moins de 1 équivalent d'eau. La perte totale de l'eau exige une température de 160 degrés pour être complète. Formule des deux sels :



$$TQHO + 2HO, \quad Q = C^{38}H^{22}Az^{2}O^{4} = 310.$$

J'ai préparé les sels précédents en faisant dissoudre séparément dans l'alcool la base et l'acide d'après les proportions Q et T 2(HO), puis mélangeant les deux liqueurs.

Nota. Je n'ai pas osé, dans ces recherches, émettre d'opinion sur les formules adoptées pour représenter les alcalis organiques, formules qui ont été discutées par les plus habiles chimistes. Je crois cependant que ce serait une étude à revoir encore, et je conseillerais de ne pas négliger alors l'examen des tartrates de ces bases, qui sont tous d'une préparation facile, qui peuvent supporter, en général, des températures élevées sans se décomposer, et dont l'eau de cristallisation est expulsée aisément, et presque toujours en totalité, à 100 degrés.

§ V. — Remarques générales et conséquences.

Nous pouvons évidemment, d'après tout ce qui précède, ériger en loi générale, ne souffrant quant à présent aucune exception, que les corps droits et gauches non superposables, dont l'identité chimique est absolue tant qu'on leur offre des molécules inactives sur la lumière polarisée, se comportent comme des êtres tout à fait distincts dès qu'ils sont en présence de molécules qui, elles-mêmes, sont actives. Pour avoir maintenant une idée de la cause de ce mystérieux phénomène, si bien fait pour éclairer la partie mécanique des combinaisons, nous devons nous représenter les produits que nous avons obtenus en tant que substances actives sur la lumière polarisée.

Lorsque l'on unit les deux acides tartriques droit et gauche avec un corps inactif tel que la potasse, le corps inactif, c'est l'expérience qui le prouve, modifie de la même manière le pouvoir rotatoire. Les deux acides étaient identiques et non superposables. Il en est ainsi des deux combinaisons nouvelles, et les pouvoirs rotatoires sont encore égaux et de sens opposés. Mais unit-on les deux acides à un corps actif tel que la cinchonine, il y a, dans un cas, addition des pouvoirs rotatoires; dans l'autre, soustraction.

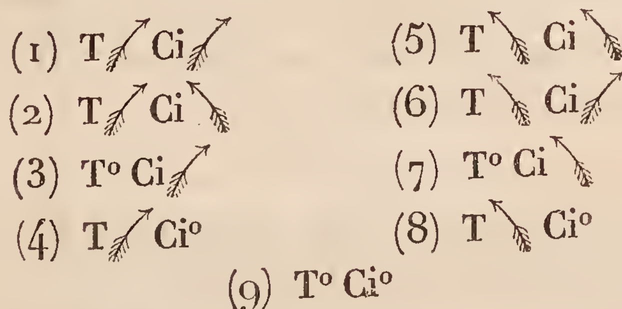
Les déviations résultantes seront de même sens ou de sens contraire, suivant la valeur relative des pouvoirs rotatoires des corps unis; mais jamais ils ne seront égaux et de même sens, ou égaux en valeur absolue et de sens opposés. Il est matériellement impossible d'assigner une autre origine à la cause des différences que l'on remarque entre les deux ordres de combinaisons que peuvent fournir les corps droits et gauches unis à des substances actives ou inactives.

Ce qui me paraît devoir surtout fixer l'intérêt des chimistes sur les recherches que je poursuis depuis plusieurs années, c'est la généralisation possible des résultats auxquels je suis arrivé. Ainsi je regarde comme très-probable

que toute substance droite peut avoir sa gauche, et réciproquement, offrant entre elles les mêmes relations que celles qui existent entre les acides tartriques droit et gauche ou leurs dérivés. Cette présomption puise en effet une très-grande force dans l'étroite dépendance de l'hémiédre et du phénomène rotatoire; car la forme d'une substance active est telle, que l'on peut en imaginer une autre identique et non superposable, se manifestant généralement par un tétraèdre irrégulier dont l'inverse est toujours possible. Or, puisque dans un cas, celui de la série tartrique, ces tétraèdres *inverses* existent, et que le groupe moléculaire correspondant offre exactement la même stabilité que celui des tétraèdres *directs*, on ne voit pas pourquoi il n'en serait pas de même dans toutes les circonstances.

D'autre part, je regarde également comme très-probable que l'inactif de tout corps actif est possible, offrant entre eux les mêmes relations que nous avons trouvées entre les acides maliques actif et inactif. Ici même les présomptions sont plus fortes. D'abord il existe deux exemples de corps inactifs correspondants à des corps actifs : l'acide malique et l'acide aspartique; mais en outre, je montrerai bientôt à l'Académie, dans des recherches qui sont déjà très-avancées, que l'on peut enlever facilement la propriété rotatoire à un grand nombre de produits organiques.

Cela posé, imaginons qu'à chaque corps actif corresponde son identique non superposable et son inactif, et l'on pourra former, avec deux groupes seulement, neuf combinaisons isomères dont voici le tableau symbolique :



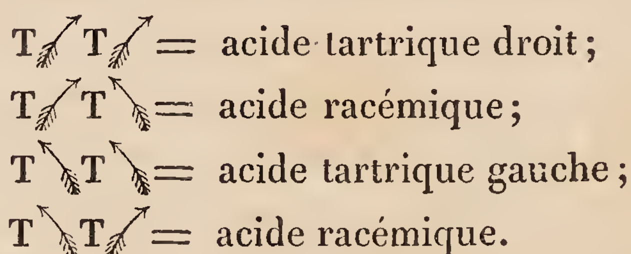
Les combinaisons (1) et (5) seraient identiques et non su-

perposables. Il en serait de même des combinaisons (2) et (6), (3) et (7), (4) et (8).

Si la nature pouvait se prêter à l'union de trois corps actifs, supposition qui n'a rien que de très-rationnel, l'ensemble des combinaisons ternaires s'élèverait à dix-sept, celui des combinaisons quaternaires à trente-trois, et ainsi de suite.

Les résultats que je viens d'exposer conduisent à plusieurs remarques dont voici les plus prochaines :

1°. L'acide racémique est un cas particulier de ce genre de combinaisons, celui où les deux termes du groupe sont identiques. Soit, en effet, Ci = T, et alors les quatre combinaisons (1), (2), (5), (6) du tableau précédent deviennent :



Les quatre combinaisons se réduisent à trois : les deux acides tartriques et l'acide racémique.

Il ne sera pas inutile de remarquer, à cet égard, que les trois sortes de différences que nous avons signalées entre les combinaisons des corps identiques non superposables avec les produits actifs, sont exactement les mêmes que celles qui distinguent les tartrates des racémates. En effet, ces dernières combinaisons salines se séparent : 1° par leur composition chimique : c'est le cas le plus ordinaire; 2° par leurs formes cristallines incompatibles; 3° par leurs solubilités. Dans le cas exceptionnel où la composition chimique est la même, les solubilités sont encore différentes et les formes également incompatibles (1).

---

(1) Il est très-rare de rencontrer exactement la même composition chimique dans un dérivé de l'acide tartrique droit et dans le dérivé correspondant de l'acide racémique. Je ne connaissais encore aucun exemple bien constaté de ce fait. Mais si l'on prépare la paratartramide à l'aide de l'é-

2°. En observant que la nature se plaît généralement à produire des substances actives sur la lumière polarisée, et considérant que l'exemple de l'acide racémique n'est probablement pas un fait isolé, on admettra comme presque inévitable l'existence, dans le règne végétal, de combinaisons du même ordre que celles que nous venons de passer en revue. Pour fixer les idées, considérons celles que nous ont fournies les deux tartramides et la malamide active. Elles sont isomères, l'une dévie à droite, l'autre à gauche le plan de polarisation; leurs solubilités sont différentes. N'y a-t-il pas entre ces deux corps neutres, formés de substances neutres, des ressemblances et des différences analogues à celles que l'on trouve par exemple entre deux sucres isomères, inégalement solubles, dont l'un dévie à droite, l'autre à gauche le plan de polarisation? Je porterai

---

ther paratartrique de M. Demondésir, on obtient deux combinaisons, l'une anhydre, l'autre hydratée et très-efflorescente, toutes deux bien cristallisées. Or la paratartramide anhydre, de même composition que la tartramide, n'a pas la même solubilité que cette dernière, et leurs formes cristallines sont incompatibles.

Les formes cristallines de la paratartramide anhydre et de la paratartramide hydratée dérivent toutes deux du prisme oblique à base rhombe. Leurs formes sont représentées *fig.* 20 et *fig.* 21.

On a pour la paratartramide anhydre :

	Angles mesurés.	*Angles calculés.*
	P : M = 94°.12′	»
	M : M = 93.22	»
	o : P = 131.14	»
	o : *o′* = 162.22	»
Par diff.	*o′* : P = 113 36	*o′* : P = 113° 40′

Paramètres.

a = 1 *b* = 0,94786 *c* = 1,14195

Notation des faces.

P = (001)
M = (110)
o = (101)
o′ = (201)

Les cristaux de paratartramide hydratée sont souvent hémitropes. Le plan d'hémitropie autour duquel tourne de 180 degrés une moitié du cristal est parallèle à la face antérieure verticale.

toute mon attention sur ces prévisions, dans des recherches ultérieures.

3°. Nous pouvons conclure aussi des faits qui précèdent, qu'il ne sera pas toujours nécessaire d'étudier avec l'appareil de polarisation une substance déterminée pour reconnaître si elle est active ou inactive. Il suffirait de constater qu'elle ne se comporte pas de la même manière en présence de deux corps droit et gauche non superposables, pour être assuré de ses propriétés actives. Ce procédé sera surtout utile dans l'examen des caractères optiques des matières colorantes, et dans le cas où l'on soupçonnerait dans un corps l'existence du pouvoir rotatoire, mais où il serait impossible d'en constater les effets, trop peu sensibles à l'appareil de polarisation. L'épreuve la plus simple sera de rechercher, par exemple, si la matière a exactement la même solubilité dans les deux acides tartriques droit et gauche ou dans deux de leurs dérivés correspondants, sels, éthers ou amides. La moindre différence dans les résultats permettra de conclure rigoureusement à l'existence de la propriété rotatoire, ou tout au moins à l'existence d'une structure cristalline hémiédrique non superposable.

Je pourrais appeler l'attention des chimistes sur d'autres conséquences du fait général qui forme le sujet de la seconde partie de ce Mémoire, conséquences beaucoup plus fécondes, mais aussi peut-être plus éloignées de l'expérience que celles que je viens d'énoncer; aussi craindrais-je de nuire à la rigueur des unes par l'exposition des autres. Je les suivrai avec tout l'intérêt qu'elles méritent, et je m'empresserai d'annoncer à l'Académie les résultats que je croirai être dignes d'être soumis à son examen.

Extrait des *Annales de Chimie et de Phys.*, 3e série, t. XXXVIII.

PARIS. — IMPRIMERIE DE MALLET-BACHELIER,
rue du Jardinet, 12.

Nouvelles Recherches sur les relations qui peuvent exister entre la forme cristalline, la composition chimique et le phénomène rotatoire moléculaire;

par Mr. L. Pasteur.

Fig. 1.

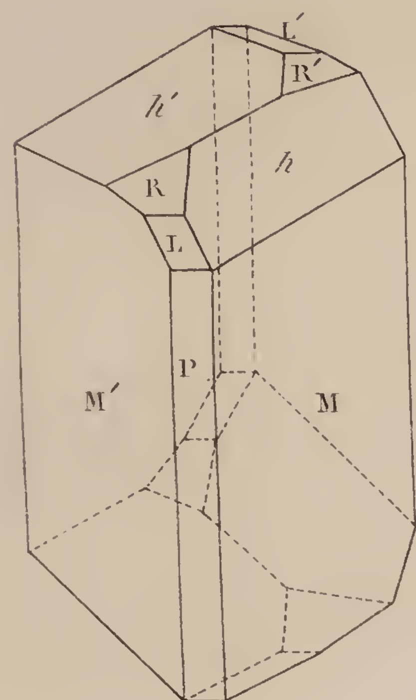


Fig. 2.

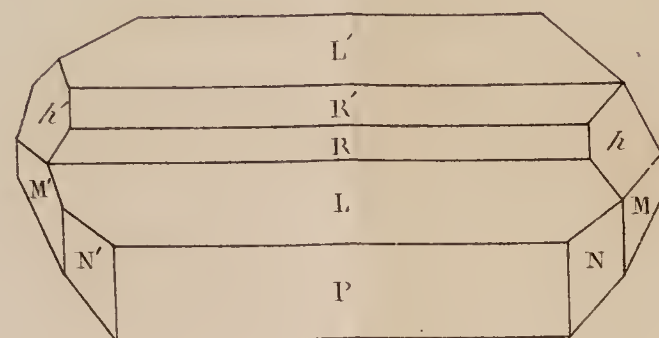


Fig. 3.

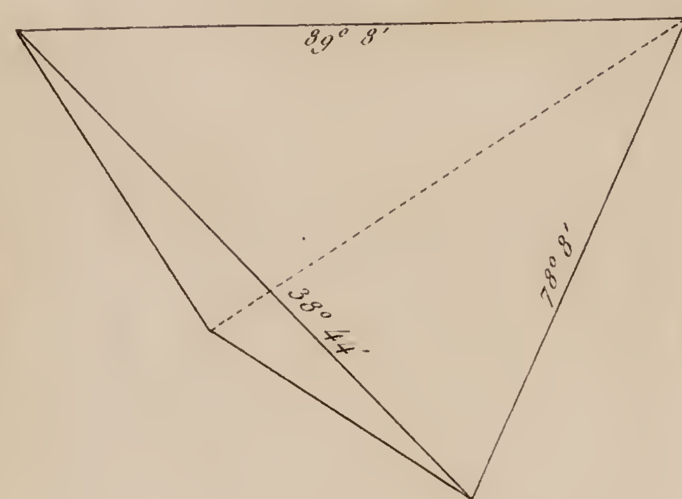


Fig. 4.

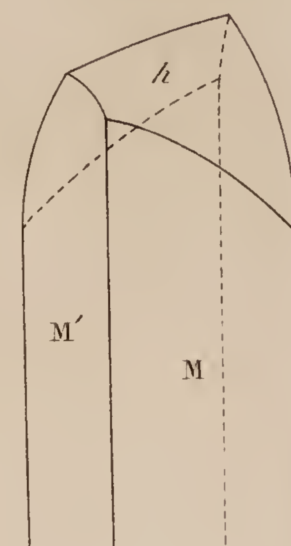


Fig. 5.

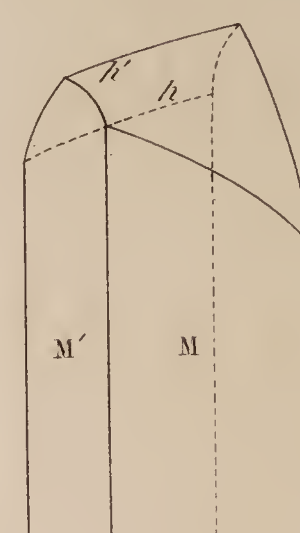


Fig. 6.

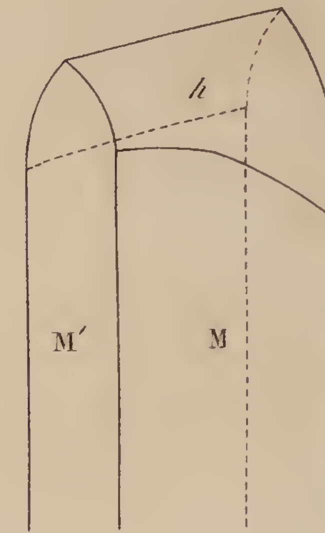


Fig. 7.

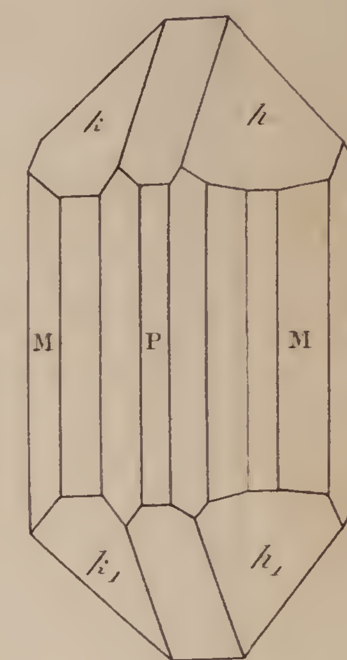


Fig. 8.

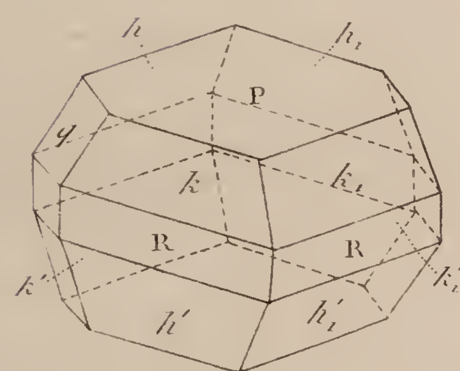


Fig. 9.

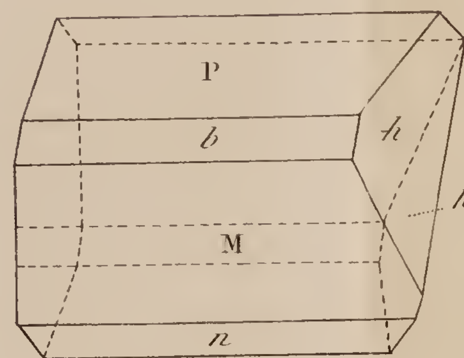


Fig. 10.

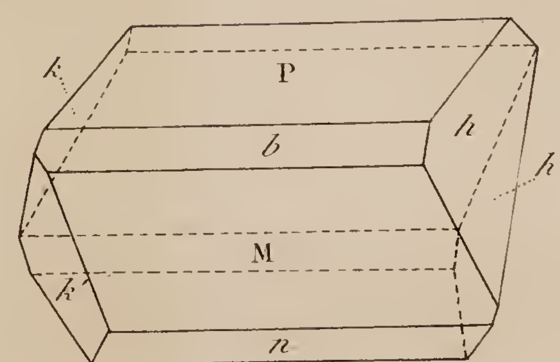


Fig. 11.

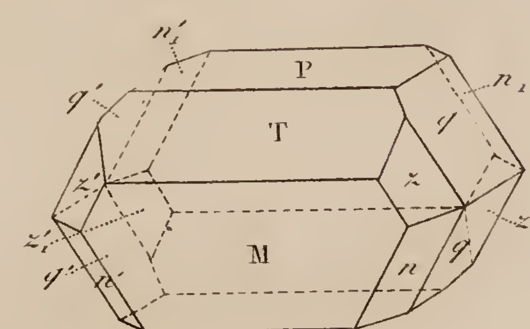


Fig. 12.

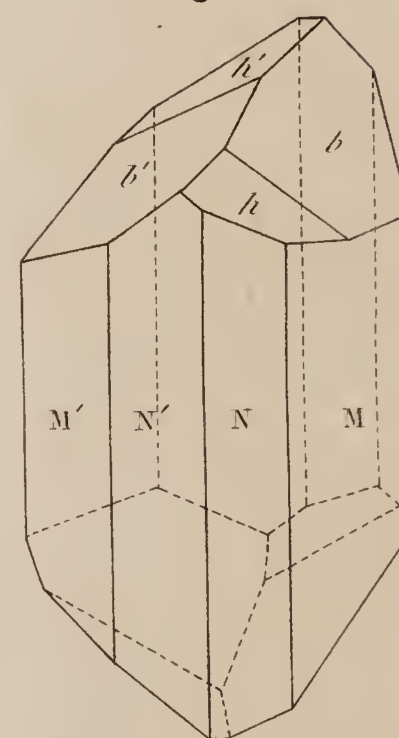


Fig. 13.

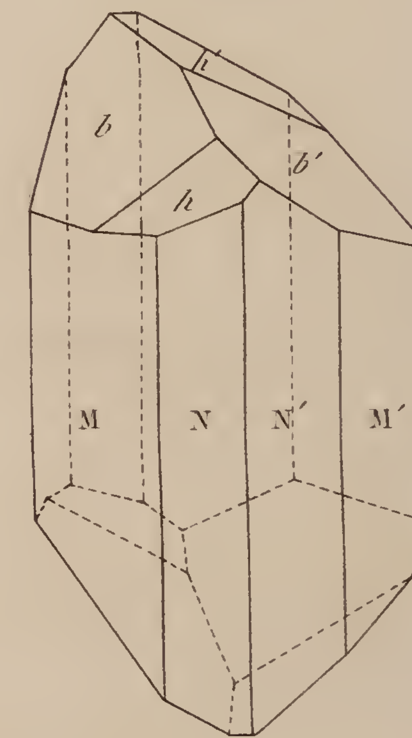


Fig. 16.

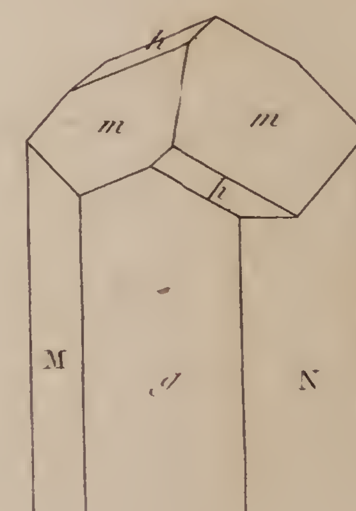


Fig. 14.

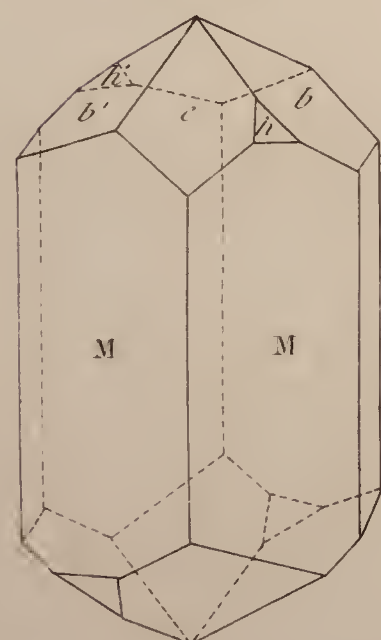


Fig. 15.

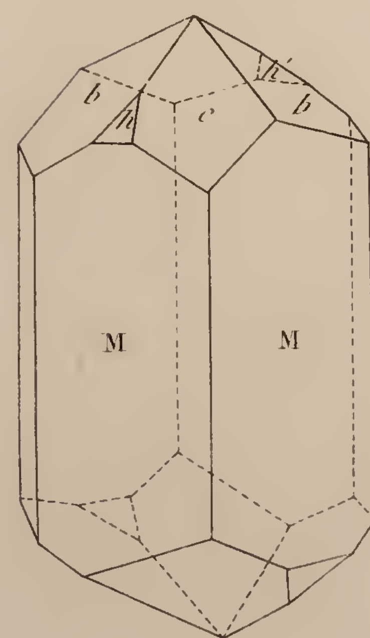


Fig. 17.

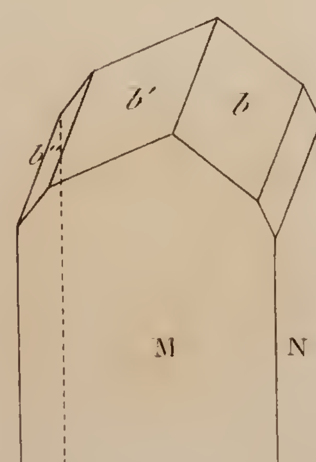


Fig. 18.

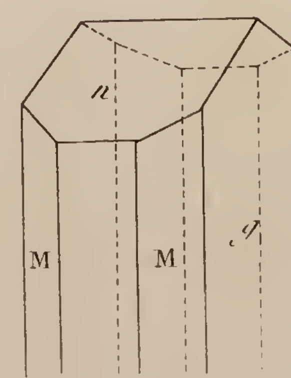


Fig. 19.

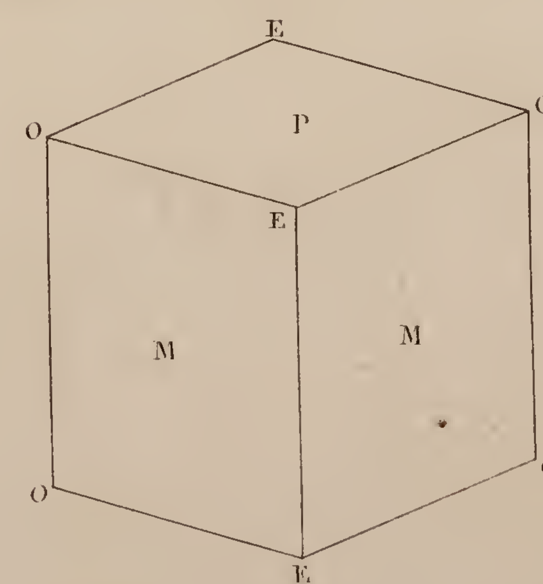


Fig. 20.

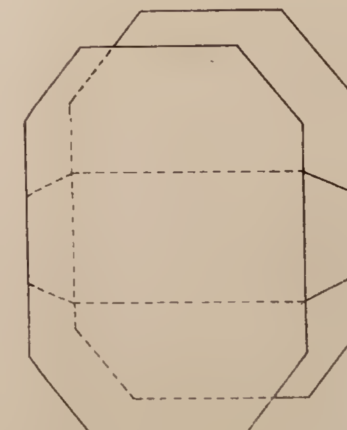


Fig. 21.

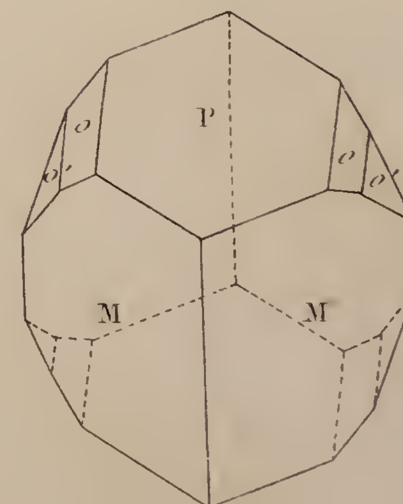
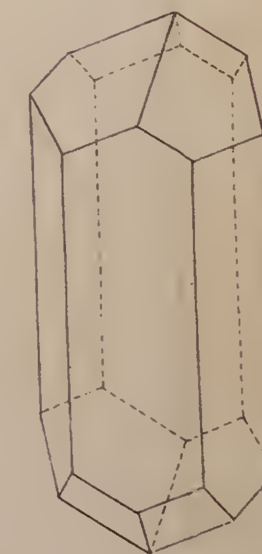


Fig. 22.





Envoi d'auteur